3. עקרון פאולי - האנטי סימטריזציה של פונקציית הגל

משוואת שרדינגר האלקטרונית (137) תלויה בקואורדינטות המרחביות של האלקטרונים ופרמטרית בקואורדינטות המרחביות של הגרעינים.

מתוך ניתוח ממצאים ניסיוניים שנתגלו במהלך שנות ה-20 של המאה הקודמת התברר כי לחלקיקים קוונטיים קיימת דרגת חופש פנימית נוספת להמאפיינים של תנע זוויתי. דרגת חופש פנימית זו כונתה ספין.

עבור אלקטרונים, הספין יכול לקבל שני מצבים אותם אנו מסמנים ב-$|\alpha\rangle$ ו-$|\beta\rangle$ או ב- אפ ו- ~~דאון~~, $\uparrow\downarrow$. מצבים אלו מהווים סט אורתונורמלי שלם למרחב הספין של אלקטרון בודד כך ש:

$$\begin{cases} \langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1 \\ \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \end{cases} \qquad (145)$$

בהינתן הספין, כל אלקטרון מתואר ע"י הקואורדינטות המרחביות שלו, $\vec{r}$, וע"י קואורדינטת הספין שלו. את הקואורדינטה המוכללת נסמן ב- $\vec{X}$ כך ש:

$$\vec{X} = \{\vec{r}, i\} \ ; \ i = \alpha, \beta \qquad (146)$$

ופונקציית הגל האלקטרונית מוכללת להיות:

$$\Phi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N)$$

כיוון שאופרטור ההמילטוניאן האלקטרוני (136) בצורה בו הוגדר, אינו מתייחס לספין כלל ועיקר (אין שדות מגנטיים ומצוותים צימוד ספין-מסלול) הכללת פונקציית הגל להיות תלויה בספין אינה משפיעה על פתרון משוואת שרדינגר האלקטרונית. המצב משתנה כאשר מוסיפים דרישה נוספת אותה פונקציית הגל חייבת לקיים - תנאי האנטי-סימטריזציה של פונקציית הגל תחת החלפת אלקטרונים.

כאשר מתבוננים בביטוי המפורש להמילטוניאן האלקטרוני (136) בהשמטת האינטראקציה "הקבועה" הבין-גרעינית ניתן לראות כי הוא אינווריאנטי תחת החלפה של אלקטרונים:

סכום אובר כל האלקטרונים - החלפה לא משנה את הסכום.

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{j>i}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,A}\frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$$

כל הצמדים מופיעים בסכום לכן החלפה לא משנה לסכום:

נסמן ב- $\hat{P}_{ij}$ את אופרטור השחלוף בין שני אלקטרונים כך ש:

$$P_{12}\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{x}_3,\dots,\vec{x}_N) = \Phi(\vec{x}_2,\vec{x}_1,\vec{x}_3,\dots,\vec{x}_N) \qquad (147)$$

$\hat{P}_{ij}$, שהוא אופרטור סימטריה, חלופי עם ההמילטוניאן אשר הינו אינווריאנטי לשחלוף:

$$[\hat{P}_{ij}, \hat{H}^{el}]=0 \qquad (148)$$

כעת כיוון שהאלקטרונים אינם ניתנים להבחנה (דבר שבא לידי ביטוי באינווריאנטיות של $\hat{H}^{el}$ לשחלוף) כל שחלוף של שני אלקטרונים אינו יכול להשפיע על התכונות הפיזיקאליות של המערכת. בין יתר התכונות הפיזיקאליות של המערכת גם צפיפות ההסתברות האלקטרונית $|\Phi|^2$ הינה אינווריאנטית לשחלוף אלקטרונים כך ש:

$$|\hat{P}_{12}\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{x}_3,\dots,\vec{x}_N)|^2 = |\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\vec{x}_3,\dots,\vec{x}_N)|^2 \qquad (149)$$

כך ש:

$$\begin{cases} \hat{P}_{12}\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N) = \mu\,\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N) \\ \mu = e^{i\alpha};\ \alpha\in\mathbb{R} \quad - \text{גורם פאזה} \end{cases} \qquad (150)$$

הפעלת אופרטור השחלוף פעמיים ברצף מחזיר את פונקצית הגל המקורית כך ש:

$$\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N) = \hat{P}^{12}_{21}\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N) = \mu^2\,\Phi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N) \qquad (151)$$

מכאן ש-μ מקיימת:

$$\mu^2=1 \Rightarrow \mu=\pm1 \qquad (152)$$

במכניקה הקוונטית הלא יחסותית אין דבר אשר יכול להכריע מהו הסימן הנכון במשוואה (152), אולם שני הסימנים מובילים לפיזיקה שונה מהותית.

מתוך שיקולים קוונטו-יחסותיים, אשר מעבר לתוכן הקורס הנוכחי, מתקבל כי חלקיקים להם פונקצית גל אנטיסימטרית ~~אלקטרונים~~ לשחלוף ($\mu=-1$) נושאים ספין חצוי ואנו נראה כי הם מקיימים את עקרון פאולי ומצייתים לסטטיסטיקת פרמי-דיראק ([illegible]). חלקיקים אלו מכונים פרמיונים. דוגמאות - אלקטרונים, פרוטונים, נויטרונים.

לעומתם, חלקיקים להם פונקציות גל סימטריות לשחלוף ($w=1$) נושאים ספין שלם, מקיימים את הסטטיסטיקה בוזה-איינשטיין, אינם מקיימים את עקרון פאולי (Bose-Einstein condensates) ומכונים בוזונים. פוטונים והאיונים הם דוגמאות לחלקיקים המשתייכים למשפחה זו.

כיוון שאלקטרונים הינם פרמיונים נדרש כי יתקיים:

$$\Phi(\vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_i, \ldots, \vec{x}_j, \ldots, \vec{x}_N) = -\Phi(\vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_j, \ldots, \vec{x}_i, \ldots, \vec{x}_N) \quad (153)$$

כך שפונקציית הגל האלקטרונית נדרשת לקיים הן את משוואת שרדינגר האלקטרונית הסטציונרית (137) והן את עקרון האנטי-סימטריזציה (153).
כפי שנראה בהמשך, עקרון האנטי-סימטריזציה נכפה באופן טבעי דרך הפורמליזם של דטרמיננטות סלייטר.

4. פונקציות גל חד-אלקטרוניות: אורביטלים מרחביים וספין-אורביטלים.

בטרם נפנה לבניית פונקציות גל רב-חלקיקיות נדון בפונקציות גל חד-חלקיקיות. אורביטל - הינו פונקציית גל חד-חלקיקית ובמקרה שלנו חד-אלקטרונית. כיוון שאנו מעוניינים במבנה אלקטרוני מולקולרי אנו נטפל באורביטלים-מולקולריים לצורך בניית פונקציית הגל המולקולרית הרב-אלקטרונית.

אורביטל מרחבי, $\psi_i(\vec{r})$, הינו פונקציה של הקואורדינטות המרחביות האלקטרוניות $\vec{r}$ המתארת את ההתפלגות המרחבית של האלקטרון כך ש-$|\psi_i(\vec{r})|^2 d^3r$ היא ההסתברות למצוא את האלקטרון באלמנט נפח קטן d^3r סביב
$dxdydz$
המיקום $\vec{r}$. אורביטלים מולקולריים בד"כ יהוו סט אורתונורמלי*:

$$\int \psi_i^*(\vec{r})\, \psi_j(\vec{r})\, d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (154)$$

*סט אורתונורמלי: כיוון שהם עצמיים לאופרטור הרמיטי!

מטעמים פרקטיים סט זה יהיה סופי מגודל K: $\{\psi_i \,|\, i=1,2,\ldots,K\}$.
בכדי לתאר את האלקטרון באופן מלא יש לציין את מצב הספין בו הוא נמצא. הסט השלם המתאר את מצב הספין הוא הסט $\{\alpha(\omega), \beta(\omega)\}$. פונקציות הגל החד-אלקטרוניות המתארות את המצב המרחבי והספיני של האלקטרון נקראות ספין-אורביטל ומסומנות כ- $\chi(\vec{x})$ כאשר בהתאם ל-(146) $\vec{x}$ מתאר קואורדינטות מרחביות ומצב ספין.

מכל אורביטל מרחבי ניתן ליצור שתי ספין-אורביטלות שונות, האחת בעלת ספין up והשניה בעלת ספין down, ע"י הכפלת החלק המרחבי באחת משתי פונקציות הספין:

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})|\alpha\rangle \\ \psi(\vec{r})|\beta\rangle \end{cases} \qquad (155)$$

בהינתן סדרה של K אורביטלים מרחביים $\{\psi_i \mid i=1,2,\ldots,K\}$ נוכל ליצור $2K$ ספין-אורביטלות $\{\chi_i \mid i=1,2,\ldots,2K\}$ באופן הבא:

$$\begin{aligned} \chi_{2i-1}(\vec{x}) &= \psi_i(\vec{r})|\alpha\rangle \\ \chi_{2i}(\vec{x}) &= \psi_i(\vec{r})|\beta\rangle \end{aligned} \qquad i=1,2,\ldots,K \qquad (156)$$

כאשר אם החלק המרחבי הינו אורתונורמלי אזי גם הספין-אורביטלות הינן אורתונורמליות:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int \chi_i^*(\vec{x}) \chi_j(\vec{x}) d\vec{x} = \delta_{ij} \qquad (157)$$

שכן אם $i \neq j$ והחלק המרחבי זהה אזי החלק הספיני שונה ולכן האינטגרל הספיני מתאפס וכך גם האינטגרל כולו. לעומת זאת אם החלק המרחבי שונה אזי האינטגרל המרחבי מתאפס וכך גם האינטגרל כולו. כאשר $i=j$ האינטגרל המרחבי והאינטגרל הספיני תורמים 1 ולכן האינטגרל כולו הינו יחידה.

5. מכפלות Hartree

בסעיף זה, נשתמש בספין-אורביטלות בכדי לבנות פתרון מדויק לבעיה הרב-אלקטרונית נטולת האינטראקציה הבין-אלקטרונית.

בהזנחת האינטראקציה הבין-אלקטרונית וללא הפוטנציאל הבין-גרעיני הקבוע ההמילטוניאן האלקטרוני ניתן ע"י:

$$\hat{H}^{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i \sum_A \frac{-Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} =$$

$$= \sum_i \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right] \equiv \sum_i \hat{h}(i) \qquad (158)$$

כלומר ההמילטוניאן הנ"ל הינו סכום של המילטוניאנים חד-אלקטרוניים זהים בצורתם הפונקציונלית. להמילטוניאן החד-אלקטרוני $\hat{h}(i)$ יש סט של פונקציות עצמיות המתוארות ע"י ספין-אורביטלות:

$$\hat{h}(i)\chi_\alpha(\vec{x}_i)=\varepsilon_\alpha\chi_\alpha(\vec{x}_i) \qquad (159)$$

כיוון שההמילטוניאן המלא הוא סכום של המילטוניאנים חד-אלקטרוניים, הפונקציות העצמיות שלו נתונות ע"י מכפלה של ספין-אורביטלים חד-אלקטרוניים:

$$\Psi^{HP}(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N)=\chi_\alpha(\vec{x}_1)\chi_\beta(\vec{x}_2)\cdots\chi_\mu(\vec{x}_N) \qquad (160)$$

המקיימות:

$$\hat{H}\Psi^{HP}=E\Psi^{HP} \qquad (161)$$

כאשר הערך העצמי E נתון ע"י סכום האנרגיות של הספין-אורביטלות המתאימות:

$$E=\varepsilon_\alpha+\varepsilon_\beta+\dots+\varepsilon_\mu \qquad (162)$$

נוכיח:

$$\hat{H}\Psi^{HP}=\sum_i\hat{h}(i)\Psi^{HP}=\left[\hat{h}(1)+\hat{h}(2)+\dots\right]\left[\chi_\alpha(\vec{x}_1)\chi_\beta(\vec{x}_2)\cdots\right]=$$

$$=\left[\hat{h}(1)\chi_\alpha(\vec{x}_1)\right]\chi_\beta(\vec{x}_2)\cdots+\chi_\alpha(\vec{x}_1)\left[\hat{h}(2)\chi_\beta(\vec{x}_2)\right]+\dots=$$

$$=\varepsilon_\alpha\chi_\alpha(\vec{x}_1)\chi_\beta(\vec{x}_2)\cdots+\varepsilon_\beta\chi_\alpha(\vec{x}_1)\chi_\beta(\vec{x}_2)\cdots+\dots=$$

$$=(\varepsilon_\alpha+\varepsilon_\beta+\dots)\chi_\alpha(\vec{x}_1)\chi_\beta(\vec{x}_2)\cdots=(\varepsilon_\alpha+\varepsilon_\beta+\dots)\Psi^{HP}=E\Psi^{HP}$$

מ.ש.ל.

פונקציות של רב-אלקטרונית הניתנת ע"י משוואה דוגמת (160) נקראות מכפלת Hartree בה אלקטרון מס' 1 מתואר ע"י הספין-אורביטל α, אלקטרון 2 ע"י הספין-אורביטל β וכו'...

מכפלת Hartree הינה פונקציית גל נטולת קורלציה המתארת אלקטרונים בלתי-תלויים שכן ההסתברות הכוללת למציאת אלקטרון מס' 1 באלמנט נפח $d\vec{x}_1$ סביב $\vec{x}_1$ ואלקטרון 2 באלמנט נפח $d\vec{x}_2$ סביב $\vec{x}_2$ וכן הלאה נתונה ע"י מכפלת ההסתברויות לכל אלקטרון:

$$|\Psi^{HP}(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N)|^2d\vec{x}_1\cdots d\vec{x}_N\underset{(160)}{=}|\chi_\alpha(x_1)|^2d\vec{x}_1\,|\chi_\beta(x_2)|^2d\vec{x}_2\cdots|\chi_\mu(x_N)|^2d\vec{x}_N \qquad (163)$$

כלומר ההסתברות למציאת אלקטרון אחד במיקום מסוים במרחב אינה תלויה במיקום של אלקטרון 2 וכן הלאה.